

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040142

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C08L 9/00

A41D 19/00

B29C 41/14

C08K 7/16

(21)Application number : 11-215289

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1999

(72)Inventor : HAGIWARA KATSUO  
OTA HISANORI

## (54) LATEX FOR DIP FORMING AND DIP-FORMED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dip-formed product having excellent resistances to heat discoloration and light discoloration and a latex for dip forming used to obtain the dip-formed product.

SOLUTION: This latex for dip forming comprises a latex of a copolymer obtained by polymerizing from 10 to 90 wt.% conjugated diene monomer, from 0.1 to 20 wt.% ethylenically unsaturated acid monomer and from 9.9 to 89.9 wt.% other ethylenically unsaturated monomer copolymerizable with these monomers and an antioxidant dispersion having a weight modal particle size of 1.8  $\mu$  m. A dip-formed product is prepared by dip forming the latex for dip forming.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40142

(P2001-40142A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	3 B 0 3 3
A 4 1 D 19/00		A 4 1 D 19/00	P 4 F 2 0 5
B 2 9 C 41/14		B 2 9 C 41/14	4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/16		C 0 8 K 7/16	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-215289  
(22) 出願日 平成11年7月29日 (1999.7.29)

(71) 出願人 000229117  
日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
(72) 発明者 萩原 勝男  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社川崎工場内  
(72) 発明者 太田 久紀  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社川崎工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディップ成形用ラテックス及びディップ成形物

(57) 【要約】

【課題】耐熱変色性及び耐光変色性に優れるディップ成形用及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスを提供すること。

【解決手段】共役ジエン単量体10～90重量%、エチレン性不飽和酸単量体0.1～20重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体9.9～89.9重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックス及び重量最頻粒子径が1.8 μmである老化防止剤分散体を含有してなるディップ成形用ラテックスを使用する。該ディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエン単量体10～90重量%、エチレン性不飽和酸単量体0.1～20重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体9.9～89.9重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックス及び重量最頻粒子径が1.8 $\mu$ mである老化防止剤分散体を含有してなるディップ成形用ラテックス。

【請求項2】 請求項1のディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はディップ成形物及びディップ成形用ラテックスに関し、さらに詳しくは、耐熱変色性及び耐光変色性に優れたディップ成形物及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】手袋、指サック等のディップ成形物用ラテックスとしては、天然ゴムラテックス、合成ゴムラテックス及び塩化ビニルラテックス等の各種ラテックスが、用途やコストを勘案して使い分けられている。天然ゴムや合成ゴムは、様々な環境下に曝されているうちに、光、熱等によって物理・化学的作用を受け、引張強度や伸び等の力学的特性の低下、着色などの外観の変化が生じ、ついには実用に耐えられなくなることがある。このように、材料が変質していく現象は“老化”と呼ばれる。一般に、天然ゴムラテックスは、その老化の防止機能を有する蛋白質を含有しているが、合成ゴムラテックスは、そのような老化防止機能を有するものを含有していない。その為に、老化防止剤が添加される。この場合、老化防止剤は、ラテックスとの混合の容易さを考慮して、通常、液状（分散体：エマルジョン又はディスバージョン）で添加される。老化防止剤として要求される特性としては、ディップ成形物の機械的強度等の物理的な物性を低下させないこと、耐熱変色性及び耐光変色性に優れていることが挙げられる。しかし、これまで、老化防止剤分散体がラテックスとうまく混合せず、比重の軽い老化防止剤はラテックス上部に浮上し、比重の重いものは下部に沈降する為に、期待される耐熱変色性及び耐光変色性が十分に得られないという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記事情に鑑み、耐熱変色性及び耐光変色性に優れたディップ成形物及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、特定組成の共

重合体のラテックスであって、重量最頻粒子径が特定範囲にある老化防止剤分散体を含有するラテックスを使用することにより、本目的を達成できることを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

【0005】かくして本発明によれば、共役ジエン単量体10～90重量%、エチレン性不飽和酸単量体0.1～20重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体9.9～89.9重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスであって、重量最頻粒子径が1.8 $\mu$ m以下ある老化防止剤分散体を含有することを特徴とするディップ成形用ラテックスが提供される。

【0006】更に本発明によれば、上記のディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のディップ成形用ラテックスは、共役ジエン単量体10～90重量%、エチレン性不飽和酸単量体0.1～20重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体9.9～89.9重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスである。

【0008】本発明で用いることのできる共役ジエン単量体は、特に限定されず、具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及びクロロプレン等を挙げることができる。これらの共役ジエン単量体は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を組合せて用いることもできる。上記のうち、1,3-ブタジエン又はイソプレンが好ましく用いられる。

【0009】共役ジエン単量体の使用量は、単量体の10～90重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは25～75重量%である。10重量%より少なくなるとディップ成形物の風合いが硬くなり、逆に90重量%より多くなると手袋としての保形性が得られなくなる。共役ジエン単量体の使用量は、これと併用するこれと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体の種類に応じて上記範囲内で適宜決定すればよい。その他のエチレン性不飽和単量体としてエチレン性不飽和ニトリル単量体を使用する場合は、単量体の30～90重量%、好ましくは35～80重量%である。共役ジエン単量体の使用量が30重量%より少なくなるとディップ成形物の風合いが硬くなり、逆に90重量%より多くなるとディップ成形物の耐油性が悪くなるとともに、引張強度及び引裂強度が低下するので好ましくない。また、その他のエチレン性不飽和単量体として芳香族ビニル単量体を使用する場合は、単量体の10～90重量%、好ましくは20～80重量%である。10重量%より少なく

なるとディップ成形物の風合いが硬くなり、逆に90重量%より多くなると、引張強度及び引裂強度が低下するので好ましくない。

【0010】本発明で用いることのできるエチレン性不飽和酸単量体は、カルボキシル基、スルホン酸基、酸無水物基等の酸性基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されない。その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル単量体；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の多価カルボン酸無水物；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等のエチレン性不飽和スルホン酸単量体；(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、(メタ)アクリル酸-2-リン酸エチル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパニン酸等のエチレン性不飽和リン酸単量体；などを挙げることができる。

【0011】これらのエチレン性不飽和酸単量体はアルカリ金属塩又はアンモニウム塩として用いることもできる。これらのエチレン性不飽和酸単量体は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を組合せて用いることもできる。上記のうち、特にメタクリル酸が好ましく用いられる。エチレン性不飽和酸単量体の使用量は、単量体の0.1~20重量%、好ましくは1~15重量%、さらに好ましくは2~10重量%である。0.1重量%より少なくなるとディップ成形物の引張強度が低下し、逆に20重量%より多くなるとディップ成形物の引裂強度が低くなるとともに、風合いが硬くなる。

【0012】共役ジエン単量体及びエチレン性不飽和酸単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体としては、エチレン性不飽和ニトリル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和酸誘導体系単量体、架橋性単量体等を使用することができる。これらの単量体の種類及び使用量は、目的とするディップ成形物に要求される風合い、耐油性、機械的強度等の各種特性を勘案して適宜決定する。

【0013】エチレン性不飽和ニトリル単量体は、特に限定されない。その具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノエチルアクリロニトリル等を挙げることができる。これらのエチレン性不飽和ニトリル単量体のうち、アクリロニトリルが好適である。エチレン性不飽和ニトリル単量体の使用量は、目的とするディップ成形物の要求特性に応じて決定すればよい

が、通常、単量体の9~50重量%、好ましくは20~45重量%である。9重量%より少なくなるとディップ成形物の耐油性が悪くなり、逆に50重量%より多くなるとディップ成形物の風合いが硬くなる。

【0014】芳香族ビニル単量体は、特に限定されない。その具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等を挙げることができる。これらの芳香族ビニル系単量体のうち、スチレンが好適である。芳香族ビニル単量体の使用量は、目的とする手袋の要求特性に応じて決定すればよいが、通常、単量体の9.9~89.9重量%、好ましくは20~80重量%である。9.9重量%より少なくなるとディップ成形物の風合いが柔らかくなりすぎ、逆に89.9重量%より多くなるとディップ成形物の風合いが硬くなる。

【0015】エチレン性不飽和酸誘導体系単量体は、特に限定されない。その具体例としては、例えば、エチレン性不飽和酸エステル単量体、エチレン性不飽和酸アミド単量体等が挙げられる。

【0016】エチレン性不飽和酸エステル単量体は、エチレン性モノ不飽和酸又はエチレン性多価不飽和酸と、ハロゲン等の置換基を有していてもよい各種アルコールとのエステルである。エチレン性不飽和酸エステル単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル；マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル等の多価カルボン酸エステル；等が挙げられる。

【0017】エチレン性不飽和酸アミド単量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体が挙げられる。

【0018】架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン等の共役ジビニル化合物；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコー

ルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート等のポリ(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

【0019】本発明のディップ成形用ラテックスは、通常、乳化重合法で製造される。乳化重合する際の重合温度は限定されないが、低温で行うと、機械的強度が高く、風合いが柔らかなディップ成形物が得られるので好ましい。重合温度が45℃より低いと、より好ましい。

【0020】本発明のディップ成形用ラテックスの製造において、単量体混合物の添加方法は特に限定されず、単量体混合物を重合反応器に一括して仕込む方法、単量体混合物を重合反応器に連続的に供給する方法、単量体混合物の一部を重合反応器に仕込み、その残りの単量体を重合反応器に連続的に供給する方法等のいずれを採用してもよい。

【0021】本発明のディップ成形用ラテックスの製造に用いられる重合開始剤は、特に限定されない。

【0022】具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ- $\alpha$ -キミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。過酸化物開始剤は、ラテックスを安定して製造することができ、しかも、機械的強度が高く、風合いが柔らかなディップ成形物が得られるので好ましく用いられる。開始剤の使用量は、その種類によって若干異なるが、単量体混合物に対して、0.01~0.6重量%であることが好ましい。

【0023】また、過酸化物開始剤と還元剤との組み合わせでレドックス系重合開始剤として使用される。

【0024】レドックス系重合開始剤の還元剤は特に限定されず、その具体例としては、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、還元剤によって若干異なるが、過酸化物1重量部に対して0.03~1.0重量部であることが好ましい。

【0025】これらの開始剤のうち、過酸化物開始剤と

還元剤とを組み合わせたレドックス系重合開始剤が好ましい。

【0026】本発明のディップ成形用ラテックスの製造に用いられる乳化剤も特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸及びその塩、高級アルコール硫酸エステル、アルキルスルホコハク酸、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩等のアニオン性乳化剤；トリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライドの如きアンモニウムクロライドや、ベンジルアンモニウム塩等及び第4級アンモニウム塩等のカチオン性乳化剤； $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリールエーテル等の共重合性乳化剤などを挙げることができる。特に、アニオン性乳化剤又は非イオン性乳化剤が好適に用いられる。これらの乳化剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。乳化剤の使用量は特に限定されないが、単量体混合物に対して、0.1~9.0重量%であることが好ましい。

【0027】なお、本発明のディップ成形用ラテックスの重合に際して、必要に応じて分子量調整剤、粒径調整剤、キレート化剤、酸素捕捉剤等の重合副資材を使用することができる。

【0028】本発明のディップ成形用ラテックスの製造において、重合転化率は90%以上、好ましくは95%以上、更に好ましくは99%以上である。

【0029】本発明の共重合体ラテックスに含有される老化防止剤分散体は、その重量最頻粒子径が1.8 $\mu$ m以下、好ましくは1.5 $\mu$ m以下である。重量最頻粒子径が1.8 $\mu$ mより大きい場合は、粒子が著しく大きいためラテックス中に分散している老化防止剤のコロイド安定性が不足し、沈降物を著しく発生させ好ましくない。

【0030】また、老化防止剤分散体は、下式(1)で表されるu値が155以下であることが好ましく、その値が120以下であると更に好ましい。

$$u = 2r^2(\rho - \rho_0)g \times 10^{18} / 9\eta \quad (1)$$

( $r$  : 重量最頻粒子半径[m],  $\rho$  : 粒子密度[kg/m<sup>3</sup>],  $\rho_0$  : 分散媒の密度[kg/m<sup>3</sup>],  $g$  : 重力加速度[m/S<sup>2</sup>],  $\eta$  : 分散媒の粘度[Pa·S]) このu値が155より大きい場合は、ラテックス中に分散している老化防止剤のコロイド安定性が不足する為、沈降物を著しく発生させ、期待される老化防止剤の効果が得られず好ましくない。

【0031】老化防止剤としては、ラジカル連鎖禁止作用のある化合物、過酸化物分解作用のある化合物等が挙

げられる。

【0032】ラジカル連鎖禁止作用のある化合物は、主にフェノール系化合物と芳香族アミン系化合物に分類される。フェノール系化合物には、モノフェノール化合物、ビス、トリス、ポリフェノール化合物、チオビスフェノール化合物等がある。その具体例として、モノフェノール化合物としては、2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシフェノール、2, 6-ジ-*tert*-ブチル- $\alpha$ -ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、ブチル化オクチル化フェノール等があり、ビス、トリス、ポリフェノール化合物として系は、2, 2'-メチレン-ビス-(6- $\alpha$ -メチル-ベンジル-*p*-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、*p*-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、変性ポリアルキル亜りん酸塩化多価フェノール等があり、チオビスフェノール化合物としては、4, 4'-チオビス-(6-*tert*-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-*tert*-ブチル-*o*-クレゾール)等を挙げることができる。芳香族アミン系化合物には、ナフチルアミン化合物、ジフェニルアミン化合物、*p*-フェニレンジアミン化合物等がある。その具体例として、ナフチルアミン化合物としては、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、アルドール- $\alpha$ -ナフチルアミン等があり、ジフェニルアミン化合物としては、*p*-イソプロポキシ-ジフェニルアミン、*N*, *N*'-ジフェニル-エチレンジアミン、オクチル化ジフェニルアミン等があり、*p*-フェニレンジアミン化合物としては、*N*, *N*'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-イソプロピル-*N*'-フェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*'-ビス(1-メチルヘプチル)-*p*-フェニレンジアミン等を挙げることができる。

【0033】過酸化分解作用のある化合物の具体例としては、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、チオジプロピオン酸ジラウリル、2-メルカプトベンズイミダゾール、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛等を挙げることができる。これらの過酸化分解剤は二次老化防止剤と呼ばれ、単独では効果は小さく、一次老化防止剤であるラジカル連鎖禁止剤と組合せて用いることによって効果を上げることができる。

【0034】これらの老化防止剤は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を組合せて用いることもできる。これらの老化防止剤の中では、一次老化防止剤であるラジカル連鎖禁止剤が好ましく、その中ではフェノー

ール系化合物が特に好ましい。

【0035】これらの老化防止剤の使用量は、目的とするディップ成形物の要求特性に応じて決定すればよいが、通常、ラテックス固形分100重量部に対して0.1~3.0重量部である。0.1重量部より少ないと、熱変色、紫外線変色、強度低下が起こり、3.0重量部より多いと耐熱変色性、耐光変色性、強度維持効果が低下してくる。

【0036】老化防止剤分散体は、通常、エマルジョン法又は粉砕法によって調製される。エマルジョン法は、必要ならば加熱して液状にした老化防止剤、乳化剤及び温水とを、十分に高速攪拌して、エマルジョンとして調製する方法である。老化防止剤分散体は、水が媒体であるので、エマルジョン法で使用する老化防止剤の融点は、通常、水の沸点の100℃以下、好ましくは90℃以下である。

【0037】粉砕法は、エマルジョン法に使用できない融点が高い固体上のものを機械的に細粒化し、それを分散体にする方法である。粉砕法には、ターボミル、ジェットミル等を用いる乾式粉砕と、コロイドミル等を用いる湿式粉砕法がある。粉砕による到達粒径が小さいこと及び粉砕時の発熱が少ないことから湿式粉砕法が好ましく、その中でも、メディア式湿式粉砕法が好ましい。メディア式湿式粉砕法では、ボールミル、高速ビーズミル等を用いることが可能である。これらのうち高速ビーズミルによる粉砕が好ましい。

【0038】高速ビーズミル法を、より具体的に説明すると、円筒状の容器に球状のメディアを充填し、アジテーターシャフトを用いて高速回転させ、メディアを運動させた中に老化防止剤をポンプ等を用いて供給することにより回分式または連続式に粉砕する方法である。メディアには、通常、直径0.5mm以上、好ましくは直径0.5~10mm、さらに好ましくは0.5~3mmの小粒径ビーズが用いられる。ビーズの密度は、通常、2g/cm<sup>3</sup>以上である。ビーズの材質としては、ジルコニアなどの高硬度のセラミックス；スチールなどの高硬度金属が好適に用いられる。上記ビーズの好ましい充填量は、粉砕効率を考慮すると60~95%であり、さらに好ましくは70~85%である。

【0039】老化防止剤分散体の重量最頻粒子径を小さくする手法としては、エマルジョン法では、乳化剤及び攪拌時の回転数の制御をすること、高速ビーズミル法では、メディアの粒径、攪拌時の回転数及び時間の制御をすることを挙げることができる。

【0040】本発明のディップ成形物は、本発明のディップ成形用ラテックスをディップ成形して得られる。通常、ディップ成形は、ディップ成形用配合液に型を浸漬し、型の表面にラテックスを沈着させ、次にラテックスを沈着させた型をディップ成形用配合液から引き上げ、乾燥することにより行う。ディップ成形法の実例とし

ては、直接浸漬法、アノード凝着浸漬法、ティグ凝着浸漬法などが挙げられる。

【0041】ディップ成形に使用するディップ成形用配合液は、本発明のディップ成形用ラテックスを主成分とする配合液である。通常、このディップ成形用配合液には、ディップ成形用ラテックスの他、加硫剤（架橋剤）、ラテックスを金属イオン架橋させる為の加硫助剤、加硫促進剤、pH調整剤としての塩基等を配合する。必要に応じて、充填剤、増粘剤等を配合することができる。このディップ成形用配合液に用いる本発明のディップ成形用ラテックスは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。また、本発明の目的を損なわない限り、天然ゴムラテックス、イソプレンゴムラテックス等の他のラテックスを併用することもできる。

【0042】ディップ成形において、型を配合液に浸漬する前又は型を配合液から引き上げた後、凝固剤を使用する。使用方法としては、浸漬前の型を凝固剤の溶液に浸漬して型に付着させる方法、ラテックスを沈着させた型に凝固剤の溶液を振りかける方法などがある。

【0043】ディップ成形において、ディップ成形用配合液から引き上げた後、温水処理又は熱処理を行うことによって、余剰の単量体及び配合助剤が除去され、また共重合体の架橋反応が促進される。温水処理又は熱処理の方法は特に限定されず、例えばラテックスを沈着させた型を温水に浸漬する方法、ラテックスを沈着させた型にオープン等の中で温風を吹き当てる方法、ラテックスを沈着させた型に赤外線照射する方法などを挙げることができる。

【0044】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の%又は部は、特に断りのない限り、重量基準である。また、ラテックスの重量は、特に断りのない限り、固形分換算である。また、実施例中の各種測定値は以下の方法によって得られたものである。

【0045】〔物性評価方法〕

（重量最頻粒子径）コールターLS230（コールター社製粒子径測定機）で測定した。

【0046】（耐熱変色性）ディップ成形物の試験片をオープンを使用して、大気雰囲気中、160℃で10分間加熱した後、イエローインデックス（黄色み度：以下「Y. I.」という）を色差計（スガ試験機株式会社）で測定した。数値の小さい方が耐熱変色性が大きい。

【0047】（耐光変色性）ディップ成形物の試験片を

耐光試験機（スガ試験機株式会社：ロングライフタイプ）を使用して、大気雰囲気中、63℃で16時間紫外線照射した後、Y. I. を色差計で測定した。数値の小さい方が耐光変色性が大きい。

【0048】（実施例1）窒素置換した重合反応器に、1, 3-ブタジエン61部、アクリロニトリル32部、メタクリル酸7部、分子量調整剤（TDM：トードデシルメルカプタン）0.5部、軟水150部、アニオン性乳化剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：LAS-Na）2.5部、開始剤（過硫酸カリウム）0.2部及び還元剤（エチレンジアミン四酢酸）0.1部を仕込み、重合温度を30℃に保持して20時間反応させた後、反応停止剤を添加して重合を終了した。この時の重合転化率は、99%であった。得られたラテックスから未反応単量体を除去した後、共重合体ラテックスのpH及び濃度を調整して、固形分濃度45%、pH8.3の共重合体ラテックスを得た。これに老化防止剤分散体を固形分換算で0.5部添加した。老化防止剤分散体は、高速ビーズミル法により、以下の要領で調製した。円筒状の容器に、軟水110部、アニオン性乳化剤（LAS-Na）10部、老化防止剤としてp-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物（例えば、GOODYEAR社製：WINGSTAY L）100部及びジルコニア製の直径0.5mmビーズ（装入量：ミル容積の80%）を入れ、室温下、1200rpmで5時間、リングミル分散機（RG-100：（株）荒木鉄工製）を用いて分散させて、固形分濃度50%の分散液を調整した。この時の重量最頻粒径は0.85μm、u値は35.7であった。

【0049】（実施例2）単量体組成を表1に示すように変更し、共重合体ラテックスを得、それに老化防止剤分散体を固形分換算で0.5部添加した。老化防止剤分散体は、エマルジョン法により、以下の要領で調製した。円筒状のガラス性容器に、軟水115部、アニオン性乳化剤（LAS-Na）15部を加え、TKホモミキサー（4D型：特殊機化工業製）にて、100rpmで5分間攪拌し、55℃に昇温した後、回転数を980rpm迄上げて、老化防止剤としてブチル化オクチル化フェノール（例えば、GOODYEAR社製：WINGSTAY T）100部を徐々に加えた。添加終了後さらに30分間そのままの条件下で攪拌を続け、その後室温までゆっくりと冷却し、固形分濃度50%の分散液を調製した。この時の重量最頻粒径は0.17μm、u値は1.4であった。

【0050】

【表1】

【表1】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
(単量体)								
1, 3-ブタジエン (部)	61	54	50	65	68	55	80	55
アクリロニトリル (部)	32		40	20	20	38	15	
スチレン (部)		44						43
メタクリル酸 (部)	7	2	10	15	12	7	5	2
(老化防止剤分散体)								
分散方法	ビーズミル	イマゾン	イマゾン	ビーズミル	イマゾン	イマゾン	ビーズミル	ビーズミル
La s-Na (部)	10	15	12	9	9	6	10	6
ビーズ直径 (mm)	0.5	-	-	0.8	-	-	1.04	1.80
攪拌回転数 (rpm)	1200	980	820	1100	600	500	1200	800
分散時間 (hr)	5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	5	3
重量最頻粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.85	0.17	1.34	1.42	1.92	3.10	3.68	7.21
u値	35.7	1.4	90.3	120.4	184.3	480.4	676.0	2598.7
	実施例				比較例			
	5	6	7	8	5	6	7	8
(ディップ成形物物性)								
耐熱変色性	55.9	55.2	56.8	58.8	66.2	69.8	72.1	75.4
耐光変色性	50.8	50.3	52.1	54.2	61.1	64.4	67.1	70.1

【0051】(実施例3～4、比較例1～4)単量体組成及び老化防止剤分散体の調製条件を表1に示すように変えた他は実施例1または2と同様にして、共重合体ラテックスを得た。

【0052】(実施例5)硫黄1.0部、酸化亜鉛1.5部、酸化チタン0.7部及び水酸化カリウム0.03部、水3.2部を混合して調製した固形分濃度50%の加硫剤溶液7部を、実施例1で得られた固形分濃度45%のラテックス220部に混合してディップ成形用配合液を得た。一方、硝酸カルシウム20部、非イオン性乳化剤のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.05部及び水80部を混合して調製した固形分濃度20%の凝固剤溶液に手袋型を1分間浸漬し、引き上げた後、50℃で3分間乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。次に、凝固剤の付着した手袋型をディップ成形用配合液に6分間浸漬し、引き上げた後、その手袋型を20℃で3分間乾燥させた。次に、その手袋型を80℃で20分間乾燥機にて乾燥させ、引続き120℃迄昇温

し、25分間熱処理して、手袋型の表面に固形皮膜物を得た。最後にこの固形皮膜物を手袋型から剥し手袋形状のディップ成形物を得た。これらのディップ成形物の評価結果を表1に示す。

【0053】(実施例6～8、比較例5～8)実施例2～4、比較例1～4で得られた共重合体ラテックスを用いて実施例5と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0054】表1のディップ成形物の評価結果から、比較例のディップ成形物について以下のことがわかる。重量最頻粒径が本発明で規定した範囲より大きい比較例1～4のラテックスを使用して得られた比較例5～8のディップ成形物は、耐熱変色性及び耐光変色性が悪い。

【0055】

【発明の効果】かくして本発明によれば、耐熱変色性及び耐光変色性に優れるディップ成形物及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスを得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月4日(1999.8.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 共役ジエン単量体10～90重量%、エ

チレン性不飽和酸単量体0.1～20重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体9.9～89.9重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックス及び重量最頻粒子径が1.8 $\mu\text{m}$ 以下である老化防止剤分散体を含有してなるディップ成形用ラテックス。



(8) 開2001-40142 (P2001-40142A)

フロントページの続き

F ターム(参考) 3B033 AC03 BA02

4F205 AA20 AA21 AA46 AB06 AC05

AE10 AH70 GA08 GB01 GC01

GE03 GE24 GN13 GN29

4J002 AC031 AC061 AC091 EJ026

EN056 EN076 EN106 EV026

EW066 EW146 FD036 HA07